

POLYMER ELECTROLYTE FILM AND SOLID POLYMER FUEL CELL**Publication number:** JP2003234014**Publication date:** 2003-08-22**Inventor:** MATSUDA AIKO; MIZOGUCHI AKIRA**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- international:** *B01D53/22; B01D71/64; C08G73/10; C08J5/22; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10; B01D53/22; B01D71/00; C08G73/00; C08J5/20; H01B1/06; H01M8/02; H01M8/10;* (IPC1-7): H01B1/06; B01D53/22; B01D71/64; C08G73/10; C08J5/22; H01M8/02; H01M8/10; C08L79/08**- European:****Application number:** JP20020033352 20020212**Priority number(s):** JP20020033352 20020212[Report a data error here](#)Abstract of **JP2003234014**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide polymer electrolyte film containing sulfonic acid group, which has excellent film-formability, mechanical strength, and coefficient of water absorption, has a small volume change and strength degradation in water absorption, has very excellent oxidation resistance, and exhibits high proton conductivity, and to provide a solid polymer type fuel cell containing the film as a solid polymer electrolyte membrane.

SOLUTION: The polymer electrolyte film is formed by a polyimide copolymer, which contains a structural unit [I] having a substituent containing the sulfonic acid group, and a structural unit [II] not having the sulfonic acid group at a mole ratio of 5:95 to 95:5. The solid polymer type fuel cell contains the film as the solid polymer electrolyte membrane.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-234014
(P2003-234014A)

(43)公開日 平成15年8月22日(2003.8.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 F 0 7 1
71/64		71/64	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	5 G 3 0 1
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	1 0 1 5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-33352(P2002-33352)

(22)出願日 平成14年2月12日(2002.2.12)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 松田 愛子

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 溝口 晃

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質膜及び固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

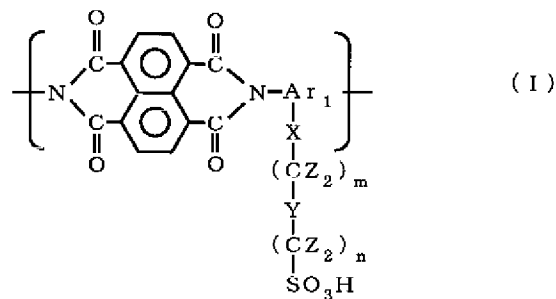
【課題】 成膜性、機械的強度、吸水率に優れ、吸水時の体積変化と強度低下が小さく、耐酸化性が顕著に優れ、高プロトン伝導率を示すことができるスルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜、並びに該膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 スルホン酸基含有置換基を有する構造単位〔I〕と、スルホン酸基を持たない構造単位〔II〕とを5:95~95:5のモル比で含有するポリイミド共重合体から形成された高分子電解質膜、並びに該膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池。

【特許請求の範囲】

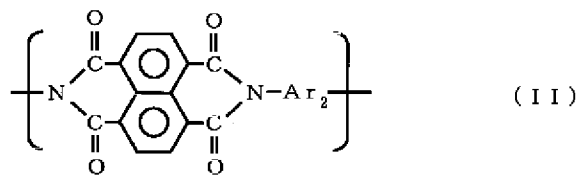
【請求項1】 下記式 (I)

【化1】



〔式中、X及びYは、それぞれ独立に、 $-\text{CZ}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NR}-$ (Rは、アルキル基)であり、Zは、水素原子またはハロゲン原子であり、m及びnは、それぞれ独立に、0または正の整数であり、 Ar_1 は、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基によって置換されている二価の有機基である。〕で表される構造単位〔I〕と、下記式 (II)

【化2】



で表される構造単位〔IIa〕である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子電解質膜。

【請求項5】 イオン交換基容量が0.8～2.0 meq/gの範囲で、かつ、プロトン伝導度が0.03～0.2 S/cmの範囲である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子電解質膜。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載の高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

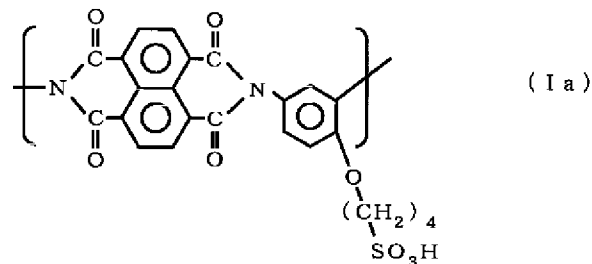
【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜に関し、さらに詳しくは、成膜性、機械的強度、吸水率(水の保持力)に優れるとともに、吸水時の体積変化と強度低下が小さく、さらには、耐酸化性が顕著に優れ、かつ、高プロトン伝導率を示すことができるスルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜に関する。また、本発明は、該スルホン酸基含

(式中、 Ar_2 は、スルホン酸基を持たない二価の有機基である。)で表される構造単位〔II〕とを5:95～95:5のモル比で含有するポリイミド共重合体から形成された高分子電解質膜。

【請求項2】 ポリイミド共重合体が、構造単位〔I〕を含有する重合体ブロック(A)と構造単位〔II〕を含有する重合体ブロック(B)とを含むブロック共重合体である請求項1記載の高分子電解質膜。

【請求項3】 構造単位〔I〕が、下記式(Ia)

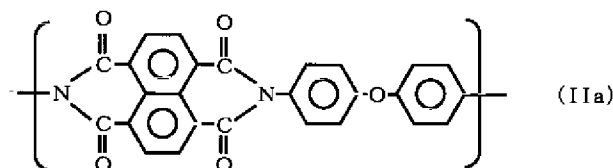
【化3】



で表される構造単位〔Ia〕である請求項1または2に記載の高分子電解質膜。

【請求項4】 構造単位〔II〕が、下記式(IIa)

【化4】



有ポリイミド系高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】発電効率が高く、クリーンなエネルギーを供給できることから、燃料電池発電が注目されている。燃料電池は、水の電気分解の逆動作に基づく動作原理により電気エネルギーを得る装置である。燃料電池では、一般に、天然ガス、メタノール、石炭などの燃料を改質して得られる水素と、空気中の酸素とを送り込むことによって、水が生成するとともに、直流電力が得られる。

【0003】燃料電池の中でも、イオン交換膜(固体高分子電解質膜)を電解質として使用する固体高分子型燃料電池は、本質的に固体だけからなるセルであるため、電解質の散逸や保持の問題がないこと、100℃以下の低温で作動すること、起動時間が極めて短いこと、高エネルギー密度化や小型軽量化が可能であること、などの長所を有している。

【0004】図1に断面図を示すように、固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜（固体高分子電解質膜）1の両面にガス拡散電極層2及び3を接合した全固体型構造を有している。カソード（酸化剤極）2とアノード（燃料極）3は、外部回路5（負荷4）によって接続されている。カソード2側に酸素または空気、アノード3側に水素を供給すると、アノード3側では、水素が酸化されてプロトンと電子を生成する。プロトンは、水分子を伴ってイオン交換膜1中を移動し、対極のアノード2で、外部回路5から供給された電子とともに、酸素の還元に使われて水を生成する。

【0005】固体高分子型燃料電池は、図1に示すようなイオン交換膜—電極接合体からなる単セルを多数積層したスタックの形で使用される。具体的には、イオン交換膜—電極接合体の両側に、極室分離やガス供給流路の機能を持つ導電性セパレータを密着させて積層する。

【0006】固体高分子型燃料電池は、前述のような長所を有しているものの、フッ素樹脂系イオン交換膜が高価であること、イオン交換膜が含水状態で良好なイオン伝導性を持つためには、イオン交換膜の水分管理が必要であること、などの短所を有している。

【0007】イオン交換膜を構成するポリマーは、一般に、高いイオン伝導度を有し、薄くて機械的強度に優れたフィルムを形成できる特性を有していることが要求されている。イオン交換膜は、乾燥状態だけではなく、湿潤状態においても、高いイオン伝導性を保持し、優れた熱安定性、酸化及び還元に対する耐性、機械的強度などを有することが求められる。

【0008】従来、固体高分子型燃料電池の固体高分子電解質膜としては、デュポン社のナフィオン（Nafion；登録商標）に代表されるスルホン酸基を持つフッ素樹脂系イオン交換膜が用いられている。このフッ素樹脂系イオン交換膜は、製造工程が複雑なために、コストの低減が困難である。それに加えて、フッ素樹脂系イオン交換膜は、架橋構造を持たない線状高分子からなるため、イオン交換基濃度を高くすると溶液化すること、まわりの水分濃度によって膨潤・収縮しやすいこと、膜厚を小さくすると、含水率が大きくなって機械的強度や耐クリープ性が低下すること、などの問題があった。

【0009】近年、フッ素樹脂系イオン交換膜に代えて、スルホン化ポリイミド膜を固体高分子型燃料電池のイオン交換膜として使用することが提案されている。従来、提案されているスルホン化ポリイミド膜は、ジアミン成分の一部として、芳香族環にスルホン酸基が直接結合した構造の芳香族ジアミン化合物を用いて合成されたポリイミド共重合体から形成されたものである〔特表2000-510511号公報；E. Vallejo et al. Journal of Membrane Science 160 (1999), 127-137; N. Grunduz et al. Polymer Preprints 2000, 41(2), 1565-1566; Y. Zhang et al. Polymer Preprints 2000, 41(2),

1561; C. Genies et al. Polymer 42 (2001), 359-373; T. Watari et al. Polymer Preprints, Japan Vol. 50, No. 13(2001), 3480; J. Fang et al. Polymer Preprints, Japan Vol. 13 (2001), 3181; X. Guo et al. Polymer Preprints, Japan Vol. 50, No. 12 (2001), 3003; H.J. Kim et al. Polymer Preprints 2001, 42 (2), 486-487; H.K. Shobha et al. Polymer Preprints 2000, 41 (2) 1298-1299〕。

【0010】これらのスルホン化ポリイミド膜は、プロトン媒体基であるスルホン酸基がポリマー骨格に直接結合した構造のスルホン化ポリイミドから形成されている。そのため、スルホン化ポリイミド中のスルホン酸基の濃度が低いと、スルホン酸基同士の距離が遠ざかり、スルホン化ポリイミド膜のプロトン伝導性が低下する。プロトン伝導性を高めるために、スルホン化ポリイミド中のスルホン酸基の濃度を高くすると、スルホン化ポリイミド膜がプロトン伝導溶媒である水を多量に吸収するため、膜が膨張して分子鎖が延ばされて、膜の強度が低下する。

【0011】また、前記スルホン化ポリイミド膜は、親水性のスルホン酸基がポリマー骨格に直接結合した構造のスルホン化ポリイミドから形成されているため、水に浸すと、イミド基の近傍まで水が侵入しやすい。そのため、耐酸化性能評価に用いられている酸性水に浸すと、イミド基が開環して酸性水に溶解する。即ち、該スルホン化ポリイミド膜は、耐酸化性が不充分であり、耐久性に問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、成膜性、機械的強度、吸水率（水の保持力）に優れ、吸水時の体積変化と強度低下が小さく、耐酸化性が顕著に優れ、高プロトン伝導率を示すことができるスルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜を提供することにある。

【0013】本発明の他の課題は、該スルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【0014】本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、テトラカルボン酸成分として、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物を使用するとともに、ジアミン成分として、(1)少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物と(2)スルホン酸基を持たないジアミン化合物とを特定の割合で使用することにより、前記諸特性に優れたポリイミド共重合体からなる高分子電解質膜の得られることを見出した。

【0015】本発明のポリイミド共重合体は、その前駆体（ポリアミド酸）溶液を用いて容易に成膜することができる。本発明のポリイミド共重合体から形成された膜

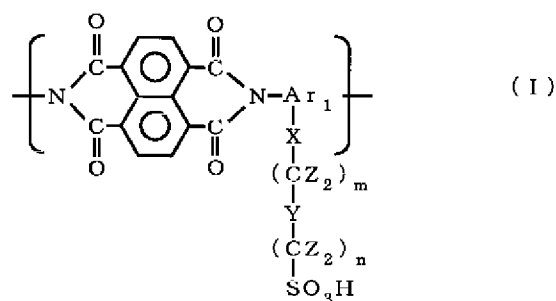
は、スルホン酸基の濃度を高めて高吸水率としても、体積変化が小さく、湿润条件下での機械的強度も良好である。この膜は、耐酸化性が顕著に優れている。この膜は、イオン交換基容量を低くしても、高いプロトン伝導性を発揮することができる。したがって、本発明のポリイミド共重合体から形成された膜は、高分子電解質膜としての高度の要求性能を満足するものである。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、下記式 (I)

【0017】

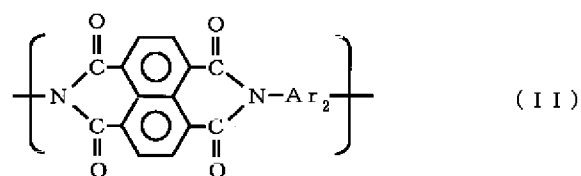
【化5】



【0018】〔式中、X及びYは、それぞれ独立に、 $-\text{CZ}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NR}-$ （Rは、アルキル基）であり、Zは、水素原子またはハロゲン原子であり、m及びnは、それぞれ独立に、0または正の整数であり、 Ar_1 は、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基によって置換されている二価の有機基である。〕で表される構造単位〔I〕と、下記式 (I)

【0019】

【化6】



【0020】（式中、 Ar_2 は、スルホン酸基を持たない二価の有機基である。）で表される構造単位〔II〕とを5：95～95：5のモル比で含有するポリイミド共重合体から形成された高分子電解質膜が提供される。

【0021】また、本発明によれば、上記高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する固体高分子型燃料電池が提供される。

【0022】

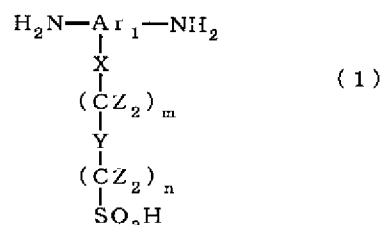
【発明の実施の形態】本発明では、ポリイミド前駆体（ポリアミド酸またはポリアミック酸）及びポリイミドを構成するテトラカルボン酸成分として、1，4，5，

8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物を使用する。ジアミン成分としては、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物 (D1) とスルホン酸基を持たないジアミン化合物 (D2) とを併用する。

【0023】本発明で使用する少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物 (D1) としては、下記式 (1)

【0024】

【化7】



【0025】〔式中、X及びYは、それぞれ独立に、 $-\text{CZ}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{NR}-$ （Rは、アルキル基）であり、Zは、水素原子またはハロゲン原子であり、m及びnは、それぞれ独立に、0または正の整数であり、 Ar_1 は、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基によって置換されている二価の有機基である。〕で表される化合物を挙げることができる。

【0026】ただし、式 (1) 中のスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) は、ナトリウム塩 ($-\text{SO}_3\text{Na}$) などの塩の形態であってもよい。スルホン酸塩基は、ポリイミド共重合体の合成時または成膜後に、容易にスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) に変換することができる。例えば、ポリイミド共重合体から形成した膜を塩酸溶液で処理することにより、スルホン酸塩基をスルホン酸基に変換することができる。

【0027】式 (1) において、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。Rとしては、メチル基、エチル基などの炭素原子数1～5の短鎖アルキル基が好ましい。1つの炭素原子に結合している2つのZは、同一でも、互いに異なっていてもよい。m及びnが正の整数である場合、それぞれ好ましくは1～10、より好ましくは1～5である。

【0028】 Ar_1 としては、①6～10個の炭素原子を持つ少なくとも1つの（置換）芳香族環、②5～10個の原子を持ち、S、N、Oなどのヘテロ原子を含む芳香性の（置換）複素環、及び③これらの混合環などの構造を有する二価の有機基が好ましい。このような二価の有機基としては、一般にポリイミドの合成に使用されているジアミン化合物 ($\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}_1-\text{NH}_2$) の二価の残基 ($-\text{Ar}_1-$) を使用することができる。

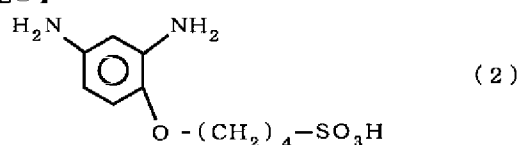
【0029】式 (1) 中の $-\text{X}- (\text{CZ}_2)_m - \text{Y}- (\text{CZ}_2)_n - \text{SO}_3\text{H}$ は、スルホン酸基含有置換基である。このようなスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物は、側鎖型スルホン化ジアミンと呼ぶことができる。ジアミン化合物 (D1) としては、1つのスルホン酸基含有置

換基を持つジアミン化合物でもよく、また、2個以上のスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物であってもよい。例えば、2個の芳香族環を有するジアミン化合物の場合、各芳香族環にスルホン酸基含有置換基が導入されていてもよい。

【0030】好ましいジアミン化合物(D1)の具体例としては、下記式(2)

【0031】

【化8】



【0032】で表される1, 3-フェニレンジアミン-4-エーテルブタンスルホン酸またはそのナトリウム塩を挙げることができる。

【0033】スルホン酸基を持たないジアミン化合物(D2)としては、式 $\text{NH}_2\text{Ar}_2\text{NH}_2$ で表わされる化合物を挙げることができる。この式中、 Ar_2 は、二価の有機基である。ジアミン化合物(D2)としては、二価の有機基として、①6～10個の炭素原子を持つ少なくとも1つの(置換)芳香族環、②5～10個の原子を持ち、S、N、Oなどのヘテロ原子を含む芳香性の(置換)複素環、及び③これらの混合環などの構造を有するジアミン化合物が好ましい。ただし、置換芳香族環及び置換複素環は、置換基としてスルホン酸基(スルホン酸基含有置換基を含む)を持たないものである。

【0034】スルホン酸基を持たないジアミン化合物(D2)としては、例えば、2, 2'-ジ(p-アミノフェニル)-6, 6'-ビベンゾオキサゾール、2, 2'-ジ(p-アミノフェニル)-5, 5'-ビベンゾオキサゾール、m-フェニレンジアミン、1-イソプロピル-2, 4-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、ベンジジン、4, 4''-ジアミノ-p-テルフェニル、3, 3''-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-γ-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビ

ス(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 4-ビス(β-アミノ-γ-ブチル)トルエン、2, 4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2, 5-ジアミン、p-キシレン-2, 5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-(1-トリフルオロメチル)-エチリデン]-ベンゼンアミンなどの芳香族ジアミン類；2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾールなどの複素環ジアミン類を挙げることができる。これらの中でも、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

【0035】テトラカルボン酸成分である1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とは、一般に、ほぼ等モルの割合で用いられる。ポリマーの両末端をアミンとする場合には、ジアミン成分が若干過剰となるモル比で用いてもよい。一方、ポリマーの両末端をカルボン酸無水物基とする場合には、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が若干過剰となるモル比で用いてもよい。また、連鎖制限剤として、無水フタル酸、ナフタレン-1, 8-ジカルボン酸無水物などを少量使用することにより、ポリマー末端を形成させてもよい。

【0036】ジアミン成分中、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)とスルホン酸基を持たないジアミン化合物(D2)とは、5:95～95:5のモル比(D1:D2)で使用する。このモル比(D1:D2)は、好ましくは15:85～85:15、より好ましくは20:80～80:20、さらに好ましくは25:75～75:25である。ただ1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)を使用する場合には、このモル比(D1:D2)は、好ましくは40:60～95:5、より好ましくは50:50～80:20の範囲とすることが、膜強度を維持し、かつ、高プロトン伝導性を発現させる上で望ましい。

【0037】少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)のモル比が小さすぎると、十分に高いプロトン伝導率と適度のイオン交換基容量を有する高分子電解質膜を得ることが困難になる。ジアミン化合物(D1)のモル比が大きすぎると、高分子電解質膜の機械的強度が低下し、特に湿潤状態での引張破断応力が低下傾向を示す。

【0038】本発明では、先ず、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)を下記の工程1及び2により合成することが好ましい。

【0039】＜工程1＞フェノールとp-クロロフェノールとの混合溶媒中で、トリエチルアミンと安息香酸の存在下、1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物の全量と少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つ

ジアミン化合物(D1)とを、好ましくは100℃超過190℃以下の温度で、反応させる工程、＜工程2＞反応混合物の温度を100℃以下に下げた後、追加のフェノールとp-クロロフェノールと共にジアミン化合物(D2)を加え、しかる後、好ましくは100℃超過190℃以下の温度で、反応を継続する工程。

【0040】また、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)は、下記の工程a～cによって合成することもできる。

【0041】＜工程a＞フェノールとp-クロロフェノールとの混合溶媒中で、トリエチルアミンと安息香酸の存在下、1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物と少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)とを、好ましくは100℃超過190℃以下の温度で、反応させる工程、＜工程b＞フェノールとp-クロロフェノールとの混合溶媒中で、トリエチルアミンと安息香酸の存在下、1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物とスルホン酸基を持たないジアミン化合物(D2)とを、好ましくは100℃超過190℃以下の温度で、反応させる工程、＜工程c＞工程aと工程bで得られた反応液を混合し、必要に応じて安息香酸を追加して、好ましくは100℃超過190℃以下の温度で、反応を行う工程。

【0042】混合溶媒中のフェノールとp-クロロフェノールとの重量比は、好ましくは10:90～90:10、より好ましくは20:80～80:20、特に好ましくは30:70～70:30である。この混合溶媒を用いることにより、他の条件と相まって、重縮合反応を円滑に実施することができる。

【0043】混合溶媒中にトリエチルアミンを添加することが望ましい。トリエチルアミンは、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)の溶解補助剤として作用する。トリエチルアミンは、ジアミン化合物(D1)1モルに対して、好ましくは0.5～3モル、より好ましくは1～2.5モルの割合で用いられる。トリエチルアミンを使用することにより、他の条件と相まって、重縮合反応を円滑に実施することができる。

【0044】反応系には、重合触媒として安息香酸を存在させることが望ましい。具体的には、混合溶媒中に安息香酸を添加する。安息香酸は、ジアミン成分1モルに対して、好ましくは0.1～3モル、より好ましくは0.3～2モルの割合で使用する。重合触媒として安息香酸を使用することにより、高分子量で成膜性に優れたポリイミド前駆体を得ることができる。

【0045】各工程での反応時間は、好ましくは0.5～30時間、より好ましくは2～24時間である。反応終了後、生成ポリイミド前駆体の非溶媒(例えば、メタノール、エタノールなど)中に反応混合物を流し込んで生成ポリイミド前駆体を沈殿させる。必要に応じて、メタノール洗浄を行なう。沈殿物を濾過し、乾燥してポリ

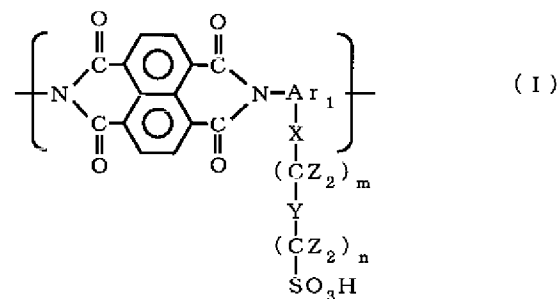
アミド酸を回収する。

【0046】ポリイミド前駆体は、溶媒(例えば、m-クレゾール)中に溶解させ、得られた溶液をガラス板などの支持体上に流延し、乾燥することにより製膜することができる。得られたフィルムは、通常、加熱してポリアミド酸を脱水閉環することにより、ポリイミド化する。所望により、化学閉環法を採用してもよい。このようにして得られたポリイミド膜は、必要に応じて塩酸溶液で処理し、イオン交換水で十分に洗浄する。ポリイミド膜(高分子電解質膜)の厚みは、特に限定されないが、通常5～1,000μm、好ましくは10～500μmである。

【0047】本発明の高分子電解質膜は、下記式(I)

【0048】

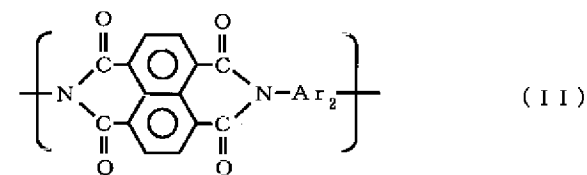
【化9】



【0049】〔式中、X及びYは、それぞれ独立に、-CZ₂-、-O-、-S-、-NH-、または-NR- (Rは、アルキル基)であり、Zは、水素原子またはハロゲン原子であり、m及びnは、それぞれ独立に、0または正の整数であり、Ar₁は、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基によって置換されている二価の有機基である。〕で表される構造単位〔I〕と、下記式(II)

【0050】

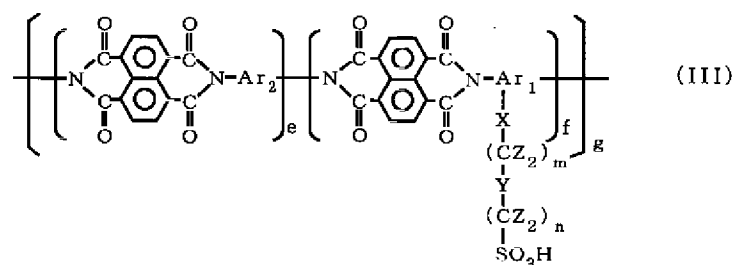
【化10】



【0051】(式中、Ar₂は、スルホン酸基を持たない二価の有機基である。)で表される構造単位〔II〕とを5:95～95:5のモル比で含有するポリイミド共重合体から形成された膜である。各式中の符号の意味などは、ジアミン成分に関して説明したのと同様である。この膜は、側鎖型スルホン化ポリイミド膜と呼ぶことができる。このポリイミド共重合体は、下記式(III)

【0052】

【化11】



【0053】で表わすことができる。

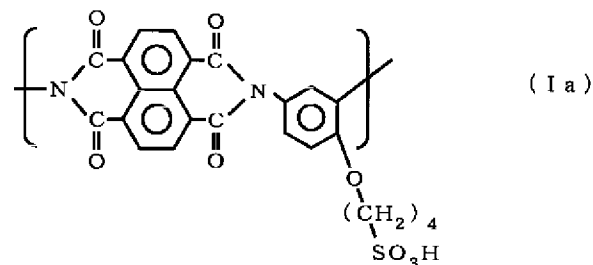
【0054】式(III)中、 Ar_1 及び Ar_2 は、互いに同一または異なってもよい二価の有機基であり、 Ar_1 は、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基によって更に置換されている。 e は、1以上の整数であり、好ましくは1～5、000、より好ましくは4～300である。 f は、1以上の整数であり、好ましくは1～5、000、より好ましくは4～300である。 g は、1以上の正数であり、好ましくは1～10である。各式中のその他の符号の意味は、前記と同様である。

【0055】本発明で使用するポリイミド共重合体は、好ましくは、構造単位〔I〕を含有する重合体ブロック(A)と構造単位〔II〕を含有する重合体ブロック(B)とを含むブロック共重合体である。このようなブロック共重合体は、前述の合成法により好適に合成することがで

きる。構造単位〔I〕は、下記式(Ia)

【0056】

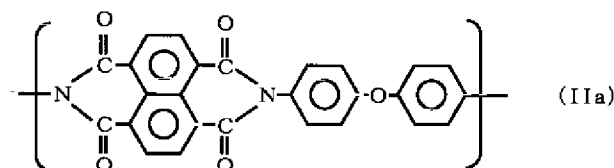
【化12】



【0057】で表される構造単位〔Ia〕であることが好ましい。また、構造単位〔II〕は、下記式(IIa)

【0058】

【化13】



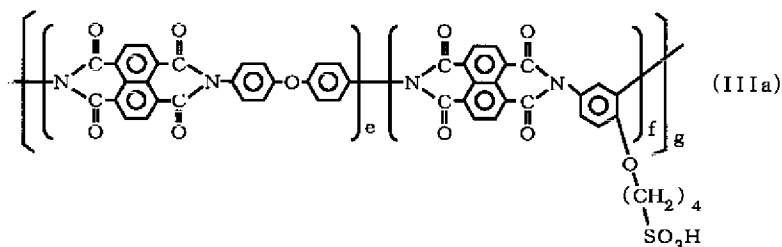
【0059】で表される構造単位〔IIa〕であることが好ましい。

【0060】したがって、本発明で使用するポリイミド

共重合体は、下記式(IIIa)

【0061】

【化14】



【0062】で表される共重合体、特にブロック共重合体であることが好ましい。

【0063】本発明の高分子電解質膜は、ポリイミド共重合体を合成する際に、少なくとも1つのスルホン酸基含有置換基を持つジアミン化合物(D1)の種類と共重合割合、重合条件などを選択することにより、イオン交換基容量を3.00meq/gかそれ以上にまで高めることは可能であるが、高いプロトン伝導率を実現するためには、必ずしも高いイオン交換基容量とする必要はない。イオン交換基容量を高めるために、スルホン酸基の濃度を高めすぎると、吸水時の強度の低下を招きやすい

ので、本発明では、むしろ適度のイオン交換基容量に調整することが望ましい。本発明の高分子電解質膜のイオン交換基容量は、好ましくは0.8～2.0meq/g、より好ましくは0.9～1.8meq/g、さらに好ましくは1.0～1.5meq/gである。

【0064】本発明の高分子電解質膜のプロトン伝導率は、好ましくは0.03～0.2S/cm、より好ましくは0.033～0.1S/cm、さらに好ましくは0.035～0.08S/cmである。プロトン伝導率が低すぎると、高分子電解質膜としての性能が低下する。

【0065】本発明の高分子電解質膜は、常態（乾燥状態）での引張破断応力が通常25MPa以上、好ましくは25～150MPaであり、機械的強度に優れている。本発明の高分子電解質膜は、吸水時の引張破断応力が通常3～100MPa、好ましくは5～60MPaであり、湿润状態での機械的強度が良好である。

【0066】本発明の高分子電解質膜は、重量変化を基準とする吸水率は高い値を示すものの、体積変化を基準とする吸水率は比較的低水準に抑制されている。そのため、本発明の高分子電解質膜は、吸水による膜の膨張が抑制され、初期の強度を維持することができる。

【0067】本発明の高分子電解質膜は、耐酸化性が著しく優れている。ポリマー骨格にスルホン酸基が直接結合した構造のスルホン化ポリイミドから形成された膜は、耐酸化性評価試験（条件：3% H_2O_2 /Fe²⁺、100℃）を行うと、30分程度までは形状を維持しているものの、それを超えると溶解してしまう。これに対して、本発明の高分子電解質膜は、過酷な耐酸化性評価試験で90分程度まで重量変化がなく、耐酸化性に優れている。

【0068】本発明の高分子電解質膜は、水に対して不溶であり、低イオン交換容量でも高プロトン伝導率を示し、湿润状態においても高いイオン伝導性を保持し、優れた熱安定性、耐酸化性、機械的強度などを有している。そのため、本発明の高分子電解質膜を備えた固体高分子型燃料電池は、高性能であり、かつ、耐久性に優れている。

【0069】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

【0070】[実施例1]

(1)反応器

300mlガラス製フラスコに、攪拌装置、窒素ガス注入口、温度プローブ、及び冷却管を取付けて反応器とした。反応器の加熱は、温度調整機能を備えたオイルバスにて行った。

【0071】(2)反応工程1

まず、反応器内にフェノール20gとp-クロロフェノール14.3gとを投入し、攪拌しながらオイルバスにて60℃に加熱した。この反応器内にトリエチルアミン1.477g（0.0146mol）と安息香酸1.952g（0.016mol）とを投入し、30分間攪拌した。次いで、側鎖型スルホン化ジアミンとして、1つのスルホン酸ナトリウム基を持つ1,3-フェニレンジアミン-4-エーテルブタンスルホン酸ナトリウム2.069g（0.007mol）を投入し、30分間攪拌した。その後、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物2.843g（0.0106mol）を投入し、攪拌しながら反応器内を120℃まで加熱し、急激に反応させた。

【0072】(3)反応工程2

急激な反応後、反応器内の温度を80℃まで下げ、80℃になった時点で4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.661g（0.0033mol）、フェノール8g、及びp-クロロフェノール5.9gを投入し、しかる後、180℃まで加熱し4時間攪拌した。4時間攪拌後、反応器内の温度を80℃まで下げ、80℃で18時間攪拌した。

【0073】(4)後処理工程

18時間攪拌後、反応器内の反応液を、メタノール1リットルを注いだ3リットルビーカー内にメタノールを攪拌しながら流し込んだ。30分間攪拌後、繊維状の沈殿物を吸引濾過により取り出した。この沈殿物を、メタノール500mlを注いだ3リットルビーカー内にメタノールを攪拌しながら投入し、30分間攪拌後、沈殿物を吸引濾過により取り出した。この操作をもう一度繰り返した後、取り出した沈殿物を120℃6時間真空乾燥した。

【0074】(5)製膜工程

乾燥した沈殿物は、乳鉢ですり潰した。上記と同様の反応器内にm-クレゾール46.5gを投入し、攪拌しながら60℃に加熱した。この反応器内に、乳鉢ですり潰した乾燥沈殿物3.5gを3回に分けて30分間毎投入し、溶解した。溶解後、得られた溶液を、ドクターナイフにより500μm厚でガラス板上に製膜した。次いで、得られた被膜を恒温槽にて昇温速度10℃/分で昇温し、120℃で1時間、200℃で10分間、及び250℃で10分間の連続加熱により硬化させた。加熱硬化終了後、ガラス板上に透明で茶褐色の膜が生成しており、この膜をガラス板から剥がし取った。

【0075】得られた膜を、1規定塩酸100mlを注いだ1リットルビーカー内に投入した。ビーカーに蓋をしてウォーターバスに浸漬し、60℃で18時間加熱した。1規定塩酸溶液から膜を取り出してイオン交換水で充分洗浄し、側鎖型スルホン化ポリイミド高分子電解質膜を得た。

【0076】(6)膜の評価

上記方法で得られた側鎖型スルホン化ポリイミド高分子電解質膜は、イオン交換容量が1.25meq/g、プロトン伝導率（10mm長さ白金電極、電極間距離10mm、交流1.0V-10kHzで測定）が0.040S/cm、吸水率が90%、引張特性（破断応力）が37MPa、吸水時の引張特性（破断応力）が18MPaであった。耐酸化性評価（3% H_2O_2 /Fe²⁺、100℃）では、30分間まで初期の重量及び形状をともに保持しており、また、90分間までは重量を保持していた。

【0077】[実施例2]実施例1の反応工程2において、180℃での反応時間を4時間から24時間に変えたこと以外は、実施例1と同様に反応、後処理、及び製

膜を行って、側鎖型スルホン化ポリイミド高分子電解質膜を得た。

【0078】上記方法で得られた側鎖型スルホン化ポリイミド高分子電解質膜は、イオン交換容量が 1.02 meq/g 、プロトン伝導率（ 10 mm 長さ白金電極、電極間距離 10 mm 、交流 $1.0\text{ V}-10\text{ kHz}$ で測定）が 0.035 S/cm 、吸水率が 70% 、吸水後の体積変化率が 25% 、引張特性（破断応力）が 57 Mpa 、吸水時の引張特性（破断応力）が 27 Mpa であった。耐酸化性評価（ $3\%\text{ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 、 100°C ）では、 30 分間まで初期の重量及び形状をともに保持しており、また、 90 分間までは重量を保持していた。

【0079】〔比較例1〕

(1) 反応工程1

実施例1と同様の反応器内にフェノール 70 g とp-クロロフェノール 50 g とを投入し、攪拌しながらオイルバスにて 60°C に加温した。この反応器内にトリエチルアミン 1.012 g （ 0.0100 mol ）と安息香酸 0.275 g （ 0.0025 mol ）とを投入し、 30 分間攪拌した。次に、2つのスルホン酸基がベンゼン環に直接結合した構造を有する2,2'-ジスルホン酸ベンジジン〔即ち、4,4'-ジアミノ-（1,1'-ビフェニル）-2,2'-ジスルホン酸〕 1.783 g （ 0.0050 mol ）を投入し、 30 分間攪拌した。この反応器内に1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 4.290 g （ 0.016 mol ）を投入し、攪拌しながら反応器内を 180°C まで加熱し、 180°C で 4 時間攪拌した。

【0080】(2) 反応工程2

4 時間攪拌後、反応器内温度を 80°C まで下げて、 80°C になった時点で4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.136 g （ 0.0110 mol ）を投入し、その後、 80°C で 2.5 時間攪拌した。その後、反応器内の温度を 60°C まで下げ、 60°C で 18 時間攪拌した。

【0081】(3) 後処理工程

18 時間攪拌後、反応器内の反応液を、メタノール 1 リットルを注いだ 3 リットルビーカー内にメタノールを攪拌しながら流し込んだ。 30 分間攪拌後、繊維状の沈殿物を吸引濾過により取り出した。この沈殿物を、メタノール 500 ml を注いだ 3 リットルビーカー内にメタノールを攪拌しながら投入し、 30 分間攪拌後、沈殿物を吸引濾過により取り出した。この操作をもう一度繰り返した後、取り出した沈殿物を 120°C で 6 時間真空乾燥した。

【0082】(4) 製膜工程

乾燥した沈殿物を乳鉢で擦り潰した。上記と同様の反応器内にm-クレゾール 92.5 g を投入し、攪拌しながら反応器内を 60°C に加熱した。この反応器内に、乳鉢で擦り潰した乾燥沈殿物 7.5 g を 3 回に分けて 30 分間毎投入し、溶解した。得られた溶液をドクターナイフにより $500\text{ }\mu\text{m}$ 厚でガラス板上に製膜した。得られた膜は、恒温槽にて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 120°C で 1 時間、 200°C で 10 分間、 250°C で 10 分間の連続加熱を行って硬化させた。加熱硬化終了後、ガラス板上に透明で茶褐色の膜が生成しており、この膜をガラス板から剥がし取った。得られた膜を、 1 規定塩酸 100 ml を注いだ 1 リットルビーカー内に投入した。ビーカーに蓋をしてウォーターバス中に浸漬し、 60°C で 18 時間加熱した。その後、 1 規定塩酸溶液から膜を取り出してイオン交換水で充分洗浄し、スルホン化ポリイミド高分子電解質膜を得た。

【0083】(5) 膜の評価

上記方法で得られたスルホン化ポリイミド高分子電解質膜は、イオン交換容量が 1.58 meq/g 、プロトン伝導率（ 10 mm 長さ白金電極、電極間距離 10 mm 、交流 $1.0\text{ V}-10\text{ kHz}$ で測定）が 0.042 S/cm 、吸水率が 21% 、吸水後の体積変化率が 50% であった。耐酸化性評価（ $3\%\text{ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 、 100°C ）では、 30 分間まで初期の重量及び形状をともに保持していたが、それ以降は溶解した。

【0084】〔比較例2〕溶解助剤、触媒、及びモノマーの量を以下のように変えたこと以外は、比較例1と同様に反応、後処理、及び製膜を行って、スルホン化ポリイミド高分子電解膜を作製した。

【0085】トリエチルアミン 0.971 g （ 0.0096 mol ）、安息香酸 1.952 g （ 0.0016 mol ）、2,2'-ジスルホン酸ベンジジン 1.653 g （ 0.0048 mol ）、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 4.290 g （ 0.016 mol ）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.242 g （ 0.0112 mol ）。

【0086】上記方法で得られたスルホン化ポリイミド高分子電解質膜は、イオン交換容量が 1.16 meq/g 、プロトン伝導率（ 10 mm 長さ白金電極、電極間距離 10 mm 、交流 $1.0\text{ V}-10\text{ kHz}$ で測定）が 0.018 S/cm であった。

【0087】各実施例及び比較例の結果を表1にまとめて示す。

【0088】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
イオン交換基容量 (meq/g)		1.25	1.02	1.58	1.16
プロトン伝導率 (S/cm)		0.040	0.035	0.042	0.018
吸水率	重量変化 (%)	90	70	21	-
	体積変化 (%)	-	25	50	-
引張破断 応力	常態 (MPa)	37	57	-	-
	含水 (MPa)	18	27	-	-
耐酸化性	30分	形状重量 変化なし	形状重量 変化なし	形状重量 変化なし	-
	60分	重量変化 なし	重量変化 なし	溶解	-
	90分	重量変化 なし	重量変化 なし	-	-
	120分	重量 46% 減	重量 31% 減	-	-

(注) 耐酸化性評価: 3% H_2O_2 / Fe^{2+} , 100℃

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、成膜性、機械的強度、吸水率（水の保持力）に優れ、吸水時の体積変化と強度低下が小さく、耐酸化性が顕著に優れ、かつ、高プロトン伝導率を示すことができるスルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜が提供される。本発明の高分子電解質膜は、比較的低いイオン交換基容量でも高いプロトン伝導率を示すことができる。本発明によれば、上記スルホン酸基含有ポリイミド系高分子電解質膜を固体高分子電解質膜として含有する高性能で耐久性に優れた固体高

分子型燃料電池が提供される。

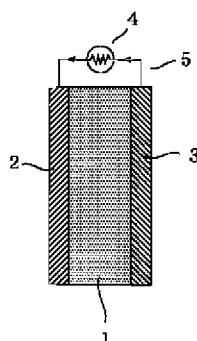
【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の基本構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1：イオン交換膜（固体高分子電解質膜）
- 2：ガス拡散電極層（カソード）
- 3：ガス拡散電極層（アノード）
- 4：負荷
- 5：外部回路

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08J 5/22

H01M 8/02

識別記号

CFG

FI

C08J 5/22

H01M 8/02

(参考)

CFG

P

8/10
// COSL 79:08

8/10
COSL 79:08 Z

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA41 JA01C MA03
MA12 MB04 MB09 MB11 MB16
MB19 MB20 MC58 MC58X
MC74 MC74X MC81 NA03
NA62 PB18 PC80
4F071 AA60 AH15 FA05 FB07 FC01
FD02
4J043 PA04 PA09 PC186 QB31
SA06 SA82 SB01 TA14 TA22
TB01 UA121 UA131 UA141
UA262 UA561 UB011 UB021
UB121 UB281 UB301 YA06
ZB14 ZB49
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE18 HH00 HH05
HH06